

УДК 541.64:547.39

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СОПОЛИМЕРОВ  
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СОДЕРЖАЩИХ  
ПОЛИФЕНИЛМЕТИНОВЫЕ БЛОКИ**

*E. A. Ельцова, Э. И. Бродская, Ю. Г. Кряжев*

При исследовании термических превращений на воздухе и в вакууме сополимеров метилметакрилата с различным содержанием полифенилметиновых блоков методами ИК- и УФ-спектроскопии показано, что полисопряженные участки оказывают термостабилизирующее влияние.

При совмещении процессов поликонденсации фенилтрихлорметана (ФХМ) в присутствии лития и полимеризации метилметакрилата (ММА) образуются сополимеры, содержащие участки с системой полисопряжения — полифенилметиновые блоки.

Представляло интерес исследовать превращения, которые протекают при нагревании указанных сополимеров, так как можно было ожидать, что полисопряженные участки в цепи ПММА будут оказывать термостабилизирующее влияние. Для изучения термических превращений сополимеров в сравнении с ПММА были использованы методы ИК- и электронной спектроскопии.

Использовали сополимеры, полученные при  $-20^{\circ}$  в течение 6 час. при исходных мольных соотношениях ФХМ : MMA = 1 : 0,5 (сополимер I), 1 : 1 (сополимер II), 1 : 2 (сополимер III). Содержание звеньев MMA в указанных образцах сополимеров, определенное методом ИК-спектроскопии по полосе  $1730 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания карбонильной группы), составило 19, 51, 71 вес.%, а молекулярный вес — 3300, 4700, 1000 соответственно (определенено методом измерения тепловых эффектов конденсации [2]). ПММА получили полимеризацией в аналогичных условиях в присутствии лития в среде тетрагидрофурана при  $-20^{\circ}$  в течение 24 час.

Образцы наносили в виде пленок из растворов полимеров в хлороформе на пластиинки из хлористого натрия для съемки ИК-спектров и на кварцевые — для съемки УФ-спектров.

Термообработку пленок, нанесенных на пластиинки, проводили на воздухе и в вакууме ( $10^{-3}$  тор) при  $100-400^{\circ}$  в течение 2 час. Как показали предварительные опыты по исследованию ИК-спектров при термообработке сополимеров, это время является наиболее удобным, так как в течение данного периода наблюдаются заметные спектральные изменения, однако процесс термораспада протекает не слишком глубоко.

Для съемки спектров использовали спектрометры UR-20 и СФ-4А. В качестве аналитических были выбраны следующие полосы поглощения: в области  $1730 \text{ см}^{-1}$  (валентные колебания карбонильной группы),  $699 \text{ см}^{-1}$  (деформационные колебания ароматического кольца),  $756 \text{ см}^{-1}$  (неплоские деформационные колебания монозамещенного бензола), а также область поглощения  $\sim 250 \text{ нм}$  в электронном спектре, обусловленная длинноволновым переходом ароматических ядер.

Для всех исследованных продуктов с ростом температуры предварительной обработки наблюдаются общие закономерности (рис. 1), в частности, уменьшается интенсивность полосы поглощения в области  $1730 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на снижение содержания сложноэфирных групп, объясняемое деполимеризацией цепей ПММА [2]. Наряду с этим появля-

ются два новых максимума поглощения при  $1780$  и  $1830\text{ см}^{-1}$ , вероятно, за счет образования ангидридных групп [3], как это наблюдали при исследовании термодеструкции ПММА в присутствии хлористого водорода [4]. Следует отметить, что сополимеры на основе ФХМ и ММА содержат некоторое количество Cl (4%), что должно обусловливать образование HCl при нагревании. В области  $1000$ – $1300\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания C—O—C-группы) происходит сглаживание четких полос, что можно объяснить частичным структурированием по звеньям MMA.

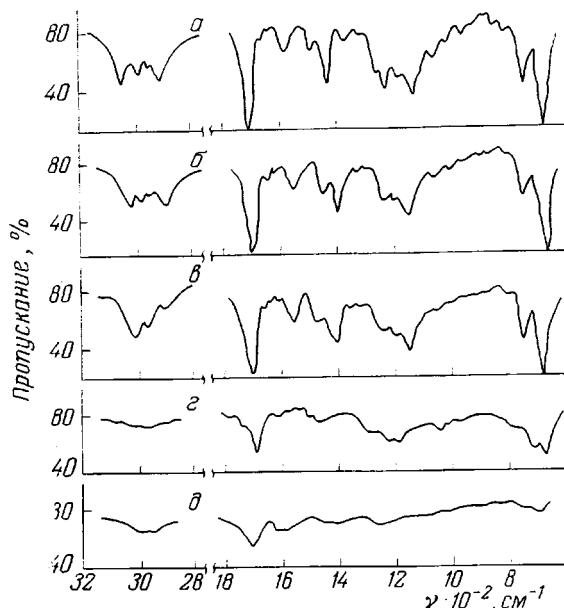


Рис. 1. ИК-спектры поглощения исходного сополимера (a) II и прогретого в вакууме при  $100$  (b),  $200$  (c),  $300$  (d) и  $400^\circ$  (e)

Увеличение температуры обработки сопровождается падением интенсивностей полос поглощения  $699$ ,  $756\text{ см}^{-1}$  для сополимеров (рис. 2, a, б), причем в электронных спектрах сополимеров интенсивность поглощения в области  $\sim 250\text{ нм}$  снижается медленнее (рис. 2, в). Кроме того, интенсивность поглощения монозамещенных бензольных ядер при  $756\text{ см}^{-1}$  с повышением температуры снижается быстрее, чем интенсивность колебания ароматических колец при  $699\text{ см}^{-1}$ . Это объясняется тем, что при нагревании сополимеров бензольные кольца фенилметиновых групп вступают в меж- и внутримолекулярную конденсацию, что характерно для полисопряженных ароматических систем [5].

Для ПММА по сравнению с сополимерами процесс деполимеризации протекает интенсивнее, причем увеличение содержания полисопряженных участков в сополимерах приводит, как и следовало ожидать, к повышению термостабильности последних. Особенно наглядно это видно при сопоставлении кривых изменения во времени интенсивности полосы C=O при постоянной температуре для ПММА и сополимеров с различным соотношением компонентов (рис. 3). Полученные данные позволили оценить энергию активации отщепления звеньев MMA по изменению интегральной интенсивности полосы C=O при различных температурах (таблица) (поправку на крылья полосы не вводили). При попытке использования для расчетов значений интенсивности исследованной полосы в максимуме и ее полуширины [6] мы наблюдали большой разброс данных, что связано с изменением фона и формы полосы в исследуемой области вследствие термических превращений и т. п.

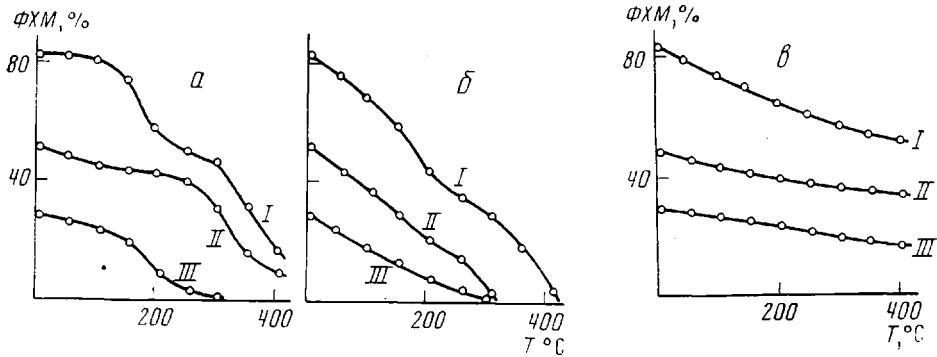


Рис. 2. Изменение содержания звеньев ФХМ при термообработке сополимеров I–III в вакууме по данным ИК-спектров в области полос поглощения  $699\text{ см}^{-1}$  (а) и  $756\text{ см}^{-1}$  (б) и данным УФ-спектров ( $\lambda=250\text{ нм}$ ) (в)

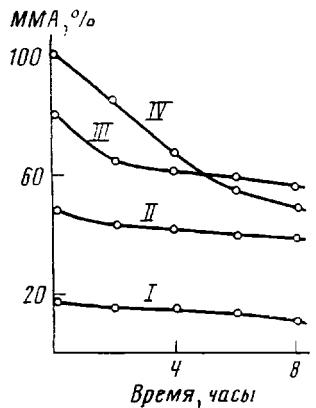


Рис. 3

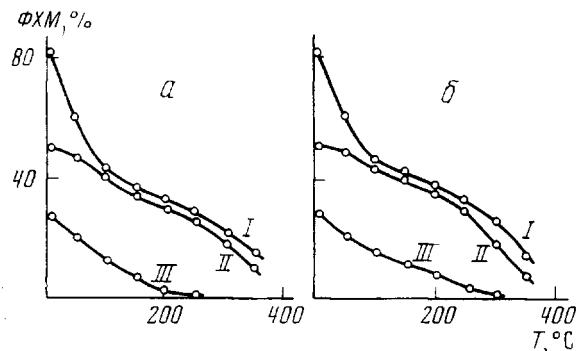


Рис. 5

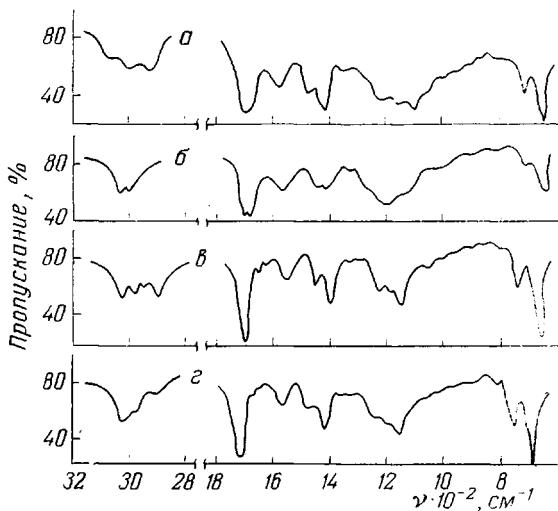


Рис. 4

Рис. 3. Изменение содержания звеньев MMA в сополимерах I–III и ПММА (IV) при нагревании при  $200^\circ$  по данным ИК-спектров

Рис. 4. ИК-спектры поглощения сополимера II, термообработанного на воздухе при  $100^\circ$  (а) и  $200^\circ$  (б), а также в вакууме при  $100^\circ$  (в) и  $200^\circ$  (г)

Рис. 5. Изменение содержания звеньев ФХМ в сополимерах I–III при термообработке на воздухе по данным ИК-спектров в области полос поглощения  $699\text{ см}^{-1}$  (а) и  $756\text{ см}^{-1}$  (б)

Для сравнения значений энергии активации всех образцов полимеров был выбран температурный интервал, в котором глубина превращения достигала 30%.

Полученные результаты (таблица) показывают, что с введением полисопряженных блоков в ПММА и ростом их содержания энергия акти-

вации превращения сложноэфирных групп увеличивается, что дополнительно подтверждает вывод о термостабилизирующем влиянии полифенилметиновых участков на цепи ПММА.

**Энергия активации превращений сложноэфирных групп в сополимерах и ПММА**

Сополимер, №	Исходное мольное соотношение ФХМ : ММА	Содержание звеньев ММА в полимере, вес. %	Интервал температур, °C	Энергия активации, ккал/моль
I	2,0	19	130–200	35,0
II	1,0	51	150–180	30,8
III	0,5	71	130–160	22,3
IV	0 (ПММА)	100	120–140	16,8

Сравнение ИК-спектров сополимеров, термообработанных на воздухе и в вакууме (рис. 4), показывает, что в области валентных колебаний карбонильных групп на воздухе появляется дополнительный максимум  $1717 \text{ см}^{-1}$ , вероятно, за счет инициирующего влияния кислорода и продуктов окисления полимера. Деполимеризация звеньев ММА на воздухе, а также падение интенсивностей полос поглощения  $699, 756 \text{ см}^{-1}$  с ростом температуры происходит быстрее, чем в вакууме (рис. 2, а, б; 5). Эти данные свидетельствуют об ускорении деструкции в присутствии кислорода воздуха.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию  
31 X 1974

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Е. Ю. Бехли, Д. Д. Новиков, С. Г. Энгелис, Сб. Новое в методах исследования, «Мир», 1968, стр. 55.
2. С. Мазорский, Термическое разложение органических полимеров, «Мир», 1967, стр. 202.
3. R. G. Cook. Chem. Ind., 1955, 142.
4. А. Е. Кулкова, Е. Н. Зильберман, Ф. А. Экстрип, Э. О. Крац, Высокомолек. соед., Б14, 216, 1972.
5. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, П. П. Кисилица, М. Я. Кушнерев, Высокомолек. соед., А9, 45, 1967.
6. F. Kamigoma, H. Matsuda, H. Inagaki, J. Phys. Chem., 71, 4153, 1967.